

PCT/FR 2004/001634

REC'D 0 4 OCT 2004 WIPO

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

> 3 0 JUIN 2004 Fait à Paris, le

> > Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

> 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 ww.inpi.fr

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Bamalie impérationment la 1tm nors

DATE		and the property of the property and the property of the prope	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 08 540 W / 2101
			NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
ueu 27 JUIN 2003			À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
75 INPI PARIS B			, a
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI O307849			CABINET PLASSERAUD
5	ALC INFI	_	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 2 7 JUIN 2003		13	84, rue d'Amsterdam
			75440 PARIS CEDEX 09
Vos références pour ce dossier			s · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	F030254		
Confirmation of	l'un dépôt par télécopie	☐ N° attribué par	l'INPI à la télécopie
NATURE DE LA DEMANDE		CHARLES AND THE CONTRACT OF THE PARTY OF THE	
Demande de brevet		Cochez l'une des	4 cases suivantes
		<u> </u>	
Demande de certificat d'utilité			The state of the s
Demande divisionnaire			
Demande de brevet initiale		No.	
			Date
	nande de certificat d'utilité initiale	N _o	Date
	on d'une demande de		- the company of the contract
	éen Demande de brevet initiale	N _o	Date ·
TITRE DE L	'INVENTION (200 caractères ou	espaces maximum)	
PROCEDE DE	SYNTHESE D'UN MATERIA	ALL CRISTALLING ET	MATERIAU OBTENU PAR CE PROCEDE
		O OTHOTALLIN EL	MATERIAU UBTENU PAR CE PROCEDE
		,	
1970 - 5			• • • • • • • • • • • • • • • • • • •
DÉCLARATION DE PRIORITÉ		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
ES DECLARATION	ON DE PRIORITÉ	Pays ou organisation	
		Pays ou organisation Date	N°
OU REQUÊT	E DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation	<u> </u>
OU REQUÊT LA DATE DE	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE	Date !!	<u> </u>
OU REQUÊT LA DATE DE	E DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation	, N°
OU REQUÊT LA DATE DE	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date	, N°
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A	e du Bénéfice de Dépôt d'une Intérieure française	Pays ou organisation Date	N° N° N° N°
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A	e du Bénéfice de Dépôt d'une Intérieure française	Pays ou organisation Date	N° N° N° Priorités cochor la coch
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU	e du Bénéfice de Dépôt d'une Intérieure française	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto Personne mo	N° N° N° es priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» lale Personne physique
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto Personne mo	N° N° N° es priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» rale Personne physique
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto Personne mo	N° N° N° N°
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A Nom ou dénominat Prénoms	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 casés) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto CENTRE NATIONA	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS -
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridique	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 casés) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto CENTRE NATIONA	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS -
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto CENTRE NATIONA	N° N° N° es priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» lale Personne physique
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridique	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto CENTRE NATIONA	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS -
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ	N° I N° I N° I Ses priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS - Ic, Scientifique et Technologique EPST
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS -
DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) ion sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ	N° I N° I N° I Ses priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS - Ic, Scientifique et Technologique EPST
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 cases) cion sociale Ree	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS - Ic, Scientifique et Technologique EPST
DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 casés) ion sociale Rue Code postal et ville	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ 3, rue Michel Ange	N° N° N° Tes priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS - Ic, Scientifique et Technologique EPST
OU REQUÊT LA DATE DE DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 casés) ion sociale Rue Code postal et ville Pays	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto Personnie mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ 3, rue Michel Ange	N° N° Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS Ic, Scientifique et Technologique EPST 75016 PARIS Cédex 16
DEMANDE A DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAM Domicile ou siège Nationalité N° de téléphor	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ANTÉRIEURE FRANÇAISE R (Gochez l'une des 2 cases) ion sociale Rue Code postal et ville Pays	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ 3, rue Michel Ange	N° I N° I N° I Ses priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» Tale Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS - Ic, Scientifique et Technologique EPST
DEMANDE A DEMANDE A DEMANDEU Nom ou dénominat Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de téléphor	E DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE INTÉRIEURE FRANÇAISE R (Cochez l'une des 2 casés) ion sociale Rue Code postal et ville Pays	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'auto Personne mo CENTRE NATIONA Etablissement Publ 3, rue Michel Ange FRANCE Française	N° N° N° Personne physique L DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE · CNRS · Ic, Scientifique et Technologique EPST 75016 PARIS Cédex 16



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE			
UEU 27 JUIN 2003			
75 INPI PARIS B			
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 030784	19		
MANDATAIRE (silyaliei)	D8 540 W / 210		
Nom	BFF030254		
Prénom	and the second second		
Cabinet ou Société	The second section of the section		
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	Cabinet PLASSERAUD		
Rue			
Adresse Code postal et ville			
Pays	84, 'rue_d'Ainsterdam		
N° de téléphone (facultatif)	75009 PARIS		
N° de télécopie (facultatif)	The state of the s		
Adresse électronique (facultatif) INVENTEUR (\$)			
	Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	☐ Oui		
RAPPORT DE RECHERCHE	i and oc das reliibili le formulaire de Récimetion ditimus		
Établissement immédiat	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
ou établissement différé			
Paiement échelonné de la redevance	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt		
(en deux versements)	1		
RÉDUCTION DU TAUX	□ Non		
DES REDEVANCES	Uniquement pour les personnes physiques		
	Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) Obtenue antérieurement à co dépât pour a trait		
	Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		
SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint			
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,			
indiquez le nombre de pages jointes SIGNATURE DU DEMANDEUR			
SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	VISA DE LA PRÉFECTURE		
(Nom et qualité du signataire)	OU DE L'INPI		
Eric BURBAUD 94-0304			
1)			
loi p°79 17 du Ciri			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE DE SYNTHESE D'UN MATERIAU CRISTALLIN ET MATERIAU OBTENU PAR CE PROCEDE

L'invention concerne un procédé de synthèse d'un matériau cristallin et le matériau obtenu par ce procédé.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de synthèse d'un matériau cristallin, comportant les étapes de :

- a) réalisation, sur un substrat constitué d'un premier matériau, de germes d'un catalyseur adapté pour solubiliser du carbone,
 - b) croissance de nanotubes de carbone à partir des germes, et
- c) réalisation d'une couche d'un deuxième matériau, comportant au moins un domaine monocristallin orienté à partir d'un germe.

20

30

Le procédé selon l'invention permet notamment de réaliser une couche de silicium au moins partiellement cristallisé, tel que du silicium polycristallin, sur un substrat amorphe tel que du verre. Dans ce cas notamment, le produit obtenu par le procédé selon l'invention particulièrement intéressant pour des applications électroniques telles que la fabrication d'écrans plats.

Afin d'optimiser l'orientation des domaines monocristallins les uns par rapport aux autres, au cours de l'étape b), on oriente les germes sous champ magnétique.

Le procédé selon l'invention peut comporter en outre, l'une et/ou l'autre des dispositions suivantes :

- le premier matériau est un matériau amorphe ;
- le catalyseur comprend un métal de transition ;
- le deuxième matériau est du silicium ;

- l'étape c) comporte les sous étapes :
- c1) au cours de laquelle on dépose, sur le substrat et des germes situés au sommet de nanotubes de carbone, le deuxième matériau sous forme amorphe, puis
- cristallisation du deuxième matériau en phase solide;
 - l'étape a) comporte les sous étapes :
 - . al) au cours de laquelle on réalise, sur le substrat, des plots du catalyseur, puis
- . a2) au cours de laquelle on recuit le substrat et les plots, pour former des germes ;
 - l'étape a) comporte les sous étapes :
 - . a'1) au cours de laquelle on dépose, sur le substrat, un film mince constitué du catalyseur, puis
- . a'2) au cours de laquelle on recuit le substrat et le film mince, pour former des germes ;
 - l'étape a) comporte les sous étapes :
 - . a"1) au cours de laquelle on implante des ions métalliques dans une couche mince,
- a"2) au cours de laquelle on réalise un recuit de la couche mince dans laquelle des ions ont été implantés, afin de former des précipités métalliques à partir des ions implantés,
- a"3) au cours de laquelle on procède à une
 25 attaque sélective de la couche mince pour faire apparaître en surface des précipités métalliques qui formeront des germes; et
 - un champ magnétique est appliqué, au cours des étapes a2), a'2) ou a"2), pour orienter les germes.
- Selon un autre aspect, l'invention concerne un matériau comportant :

- un substrat constitué d'un premier matériau, s'étendant essentiellement dans un plan,
- des nanotubes de carbone s'étendant longitudinalement essentiellement perpendiculairement au plan du substrat, entre une extrémité libre et un extrémité solidaire du substrat,
- des germes d'un catalyseur sensiblement situés à proximité de l'extrémité libre des nanotubes de carbone et
- au moins un domaine d'un deuxième matériau
 cristallisé et orienté à partir d'un moins un germe.

30

Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit de deux modes particuliers d'exécution de l'invention, donnés à titre d'exemple non limitatif.

- La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :
 - la figure 1 représente schématiquement un premier exemple de mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention;
- la figure 2 est une photographie prise en microscopie électronique à balayage d'un substrat sur lequel ont été réalisés des germes, conformément aux premières étapes du procédé de la figure 1;
- la figure 3 représente schématiquement en coupe le
 début de la croissance de nanotubes de carbone à partir des germes tels que ceux représentés sur la figure 2;
 - la figure 4 est une photographie réalisée par microscopie électronique en transmission de l'extrémité libre d'un nanotube de carbone et du germe ayant assisté sa croissance;
 - la figure 5 est une photographie en microscopie électronique à balayage d'un ensemble de nanotubes de

carbone dont la croissance a été réalisée selon les premières étapes du procédé de la figure 1 ;

- la figure 6 illustre schématiquement sur un substrat vu en coupe, la cristallisation d'une couche mince de silicium amorphe, conformément au procédé illustré par la figure 1 ; et

5

15

30

- la figure 7 représente schématiquement certaines étapes d'un deuxième exemple de mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention.
- Un premier exemple, non limitatif, de mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, est décrit ci-dessous en relation avec les figures 1 à 6.

Selon cet exemple, le procédé selon l'invention est appliqué à la réalisation, sur un substrat 2 d'un premier matériau, ici de verre, d'une couche d'un deuxième matériau, ici de silicium polycristallin 1 (voir figure 1 c2)).

Selon cet exemple, le procédé comporte :

- une étape al) au cours de laquelle on réalise, sur un substrat 2, des plots 4,
- une étape a2) au cours de laquelle on recuit le substrat 2 et les plots 4 pour former des germes 6,
 - une étape b) de croissance de nanotubes de carbone 8 à partir des germes 6,
- une étape c1) au cours de laquelle on dépose sur 25 l'ensemble du substrat 2, des germes 6 et des nanotubes de carbone 8, une couche de silicium amorphe 10, et
 - une étape c2) au cours de laquelle on recuit le substrat 2 sur lequel est déposée la couche de silicium amorphe 10, afin de cristalliser, en phase solide, le silicium et obtenir des grains 11 de silicium orientés.

Les plots 4 sont constitués d'un catalyseur, ici un métal, typiquement un métal de transition, qui sert à

25

30

catalyser la croissance des nanotubes de carbone 8. Il peut s'agir de fer, de cobalt, de nickel, de platine, etc.

Pour former les plots 4, on dépose sur le substrat 2, au cours de l'étape al, une couche mince, par exemple, de fer, que l'on grave ensuite par des procédés classiques de lithographie, pour former un réseau de plots 4. Ces plots sont typiquement espacés de 2 à 3 microns.

Au cours de l'étape a2), on recuit la couche mince de fer vers 650-750°C, sous atmosphère réductrice.

10 Selon une variante, on dépose sur le substrat 2, une couche mince de 10 nanomètres d'épaisseur, du catalyseur, puis on réalise un recuit de l'ensemble.

La figure 2 illustre cette variante par laquelle des germes 6 ont été formés à partir d'une couche mince de 15 nickel recuite 700°C. On simplifie ainsi à la façon d'obtenir les germes 6. En effet, il n'est pas nécessaire de disposer d'un réseau régulier bien ordonné. Il suffit qu'en moyenne, les germes 6 soient distants de 3 à 6 microns (Y. Kunii, M. Tabe and K. Kajiyama, J. Appl. Phys., vol. 54, p.2847 (1983)), de manière à éviter la nucléation homogène, 20 dans le silicium amorphe, entre deux germes 6, au cours de l'étape de cristallisation c2). En effet, la nucléation homogène se fait de manière aléatoire et les grains 11 ainsi générés rompraient l'organisation de la couche de silicium après cristallisation.

Au cours de l'étape b) la croissance des nanotubes de carbone 8 à partir des germes 6 est effectuée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) purement thermique vers 850-1000°C ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), vers 600-700°C. Pour cette méthode croissance, on se réfèrera par exemple à l'article de M.

Meyyappan et Coll., Plasma Sources Sci. Technol., No. 12, page 205 (2003).

Comme représenté sur la figure 3, au cours de cette étape de croissance, les espèces comportant du carbone, ici C_2H_2 , de la phase gazeuse, sont décomposées sur les germes 6. Le carbone libéré est dissous par le germe 6 et précipite sur ses flancs, en général plus froids, en donnant naissance à un nanotube 8. La forme du germe 6 évolue et se déplace au niveau de l'extrémité libre du nanotube 8, dans le cas où il interagit peu avec le substrat 2, c'est-à-dire lorsque $\gamma a + \gamma^* \ge \gamma b$, où γa , γb et γ^* sont respectivement les énergies superficielles du catalyseur, du substrat 2 de. l'interface catalyseur/substrat 2.

5

10

15

20

25

30

Dans ce cas, après croissance, l'orientation du germe 2 par rapport à l'axe du nanotube de carbone 8 n'est pas quelconque (voir M. Audier et Coll., J. Cryst. Growth., No. 55, page 549 (1981)).

En particulier, comme représenté sur la figure 4 pour des germes 6 de fer, on constate que l'axe [100] du germe 6 est parallèle à l'axe A du nanotube de carbone 8. L'orientation peut être différente pour d'autres métaux de transition mais dans tous les cas il existe une corrélation précise entre l'orientation du germe 6 et l'axe du nanotube de carbone 8 après croissance. La croissance des nanotubes de carbone 8 transforme un germe 6 d'orientation aléatoire en un germe 6 d'orientation précise par rapport à l'axe du nanotube de carbone 8.

Comme représenté sur la figure 5, si les nanotubes de carbone 8, obtenus par PECVD, sont tous parallèles et verticaux, et si d'autre part, les germes 6 ont leur axe [100] parallèle à l'axe A des nanotubes de carbone 8, tous

les germes 6, après croissance des nanotubes de carbone 8, ont le même axe de zone. La croissance des nanotubes de carbone 8 selon le procédé selon l'invention, transforme donc une couche de catalyseur d'orientation totalement aléatoire en un réseau de germes 6, au sommet des nanotubes de carbone 8, de même axe de zone.

Afin de parfaire l'orientation des germes métalliques dans le plan du substrat 2, un champ magnétique judicieusement orienté dans le plan du substrat 2 pet être appliqué pendant l'étape a2 de formation des germes 6 ou pendant l'étape b) de croissance des nanotubes de carbone 8 à partir des germes 6.

Au cours de l'étape c1), on dépose une couche mince de silicium amorphe 10 sur le réseau des nanotubes de carbone 8 au sommet desquels les germes 6 sont orientés. Cette étape c1) est effectuée dans des conditions connues de l'homme de l'art, par PECVD ou LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, soit dépôt chimique en phase vapeur à basse pression), par décomposition de SiH₄ ou Si₂H₆, à une température comprise entre 200 et 600°C.

Au cours de l'étape c2), la couche de silicium amorphe 10 est cristallisée en phase solide, dans un four à atmosphère contrôlée, à une température comprise typiquement entre 450 et 550°C. On obtient alors une couche de silicium polycristallin très fortement texturée et d'orientation superficielle correspondant à l'orientation des germes 6 au sommet des nanotubes de carbone 8. Il y a épitaxie en phase solide du silicium sur les germes 6. Comme l'orientation de ces germes 6 est la même, on obtient in fine une couche mince de silicium polycristallin 12 très texturée, voire monocristalline sur un substrat 2 amorphe.

La croissance et l'épitaxie en phase solide du . silicium sur les germes 6 sont représentées sur la figure 6. Dans une première phase de la croissance, le cristallisation se propage, à partir du sommet des germes 6, dans l'épaisseur de la couche 10. Puis, lorsque toute l'épaisseur de la couche 10 est cristallisée, le front de cristallisation 20 se déplace parallèlement au plan de la couche 10. Le silicium épitaxié sur les germes 6, et donc orienté sur ceux-ci, cristallise à partir de chacun des germes 6. front de cristallisation Le 20 se latéralement jusqu'à obtenir un joint de grain à faible désorientation 22.

5

10

25

30

Un deuxième exemple, également non limitatif, mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, est décrit ci-dessous en relation avec la figure 7. Selon cet 15 exemple, le mode de mise en œuvre du procédé l'invention diffère de celui exposé ci-dessus essentiellement au niveau des étapes de formation des germes 6.

Comme représenté sur la figure 7, on réalise une couche mince 20 d'un matériau diélectrique connu de l'homme de l'art, sur un substrat 2 amorphe. Le matériau diélectrique peut être, par exemple, de la silice (SiO_2) ou du nitrure de silicium (Si_3N_4) .

Au cours d'une étape a"1), on implante des ions métalliques dans la couche mince. Les ions métalliques correspondent au catalyseur choisi pour former des germes 6.

Au cours d'une étape a"2), on effectue un recuit, vers 600°C, du substrat 2 de la couche mince 20 ayant subi l'implantation ionique. Au cours de ce recuit, les atomes métalliques précipitent. L'espace et la taille des précipités 31 peuvent être ajustés en fonction de la dose

10

d'implantation au cours de l'étape a"1). Typiquement, on utilisera des doses de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} ions par cm².

Au cours d'une étape a"3), on procède à une attaque chimique de la couche mince 30 de diélectrique pour "déchausser" les précipités métalliques 31. La partie émergente des précipités métalliques 31 constitue les germes 6 à partir desquels on peut procéder à la croissance d'un nanotube de carbone 8, puis au dépôt de silicium amorphe et à sa cristallisation, conformément aux étapes b), c1) et c2) du premier exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention exposé ci-dessus.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de synthèse d'un matériau cristallin, comportant les étapes de :
- a) réalisation, sur un substrat (2) constitué d'un premier matériau, de germes (6) d'un catalyseur adapté pour solubiliser du carbone,
 - b) croissance de nanotubes de carbone (8) à partir des germes (6), et
- c) réalisation d'une couche d'un deuxième matériau, comportant au moins un domaine monocristallin (12) orienté à partir d'un germe (6).

15

- 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'étape b), on oriente les germes (6) sous champ magnétique.
- 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le premier matériau est un matériau amorphe.
- 4. Procédé selon l'une des revendications 20 précédentes, dans lequel le catalyseur comprend un métal de transition.
 - 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le deuxième matériau est du silicium.
- 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) comporte les sous étapes :
- c1) au cours de laquelle on dépose, sur le substrat (2) et des germes (6) situés au sommet de nanotubes
 de carbone (8), le deuxième matériau (10) sous forme amorphe, puis

- . c2) au cours de laquelle on procède à une cristallisation du deuxième matériau en phase solide.
- 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) comporte les sous étapes :
- . al) au cours de laquelle on réalise, sur le substrat, des plots (4) du deuxième matériau, puis
- . a2) au cours de laquelle on recuit le substrat (2) et les plots (4), pour former des germes (6).
- 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape a) comporte les sous étapes :

- a'1) au cours de laquelle on dépose, sur le substrat (2), un film mince constitué du deuxième matériau, puis
- . a'2) au cours de laquelle on recuit le substrat (2) et le film mince, pour former des germes (6).
 - 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape a) comporte les sous étapes :
- . a"1) au cours de laquelle on implante des ions 20 métalliques dans une couche mince (30),
 - . a"2) au cours de laquelle on réalise un recuit de la couche mince (30) dans laquelle des ions ont été implantés, afin de former des précipités métalliques (31) à partir des ions implantés,
- 25 . a"3) au cours de laquelle on procède à une attaque sélective de la couche mince (30) pour faire apparaître en surface des précipités métalliques, qui formeront des germes (6).
- 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, 30 dans lequel au cours des étapes a2), a'2) ou a"2), un champ magnétique est appliqué pour orienter les germes (6).
 - 11. Matériau comportant :

- un substrat (2) constitué d'un premier matériau, s'étendant essentiellement dans un plan,
- des nanotubes de carbone (8) s'étendant longitudinalement essentiellement perpendiculairement au plan du substrat (2), entre une extrémité libre et un extrémité solidaire du substrat (2),

- des germes (6) d'un catalyseur sensiblement situés à proximité de l'extrémité libre des nanotubes de carbone (8) et
- au moins un domaine (12) d'un deuxième matériau cristallisé et orienté à partir d'un moins un germe (6).

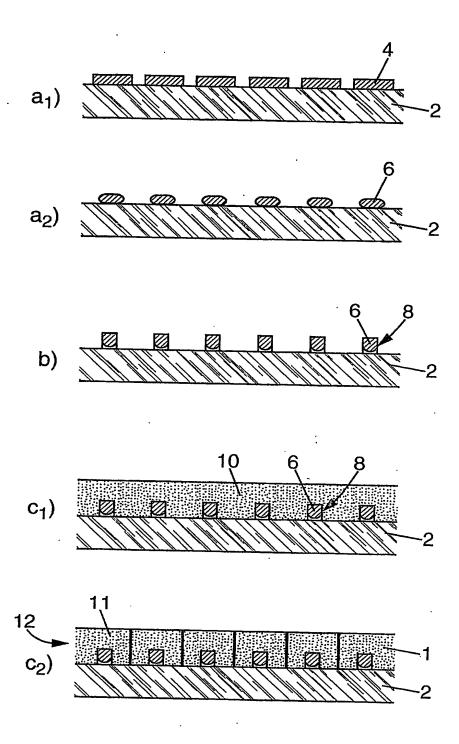


FIG. 1

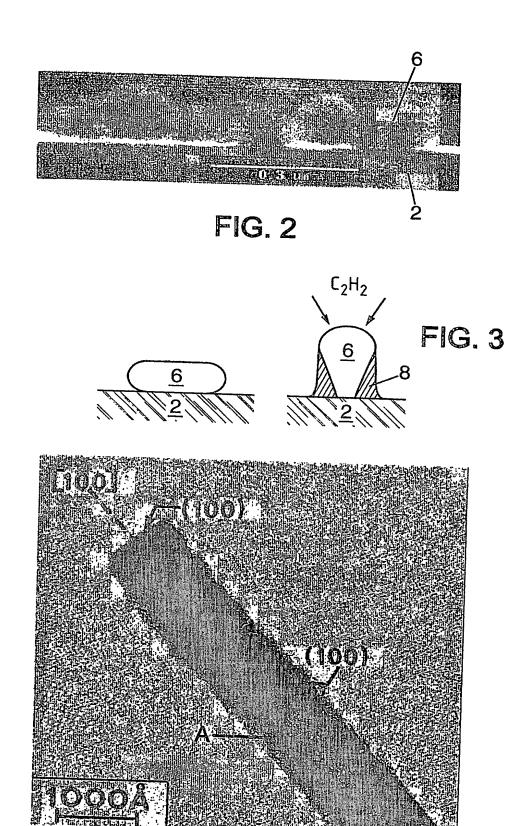


FIG. 4

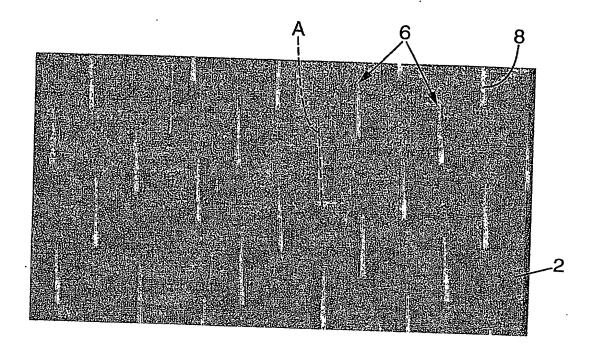


FIG. 5

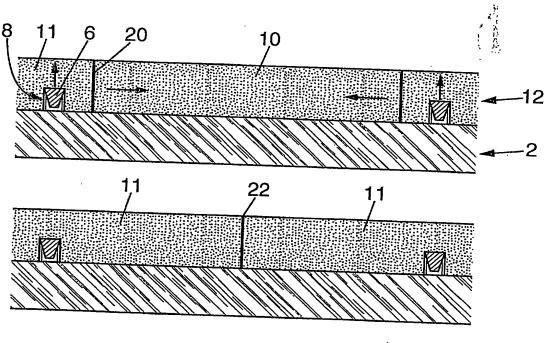


FIG. 6

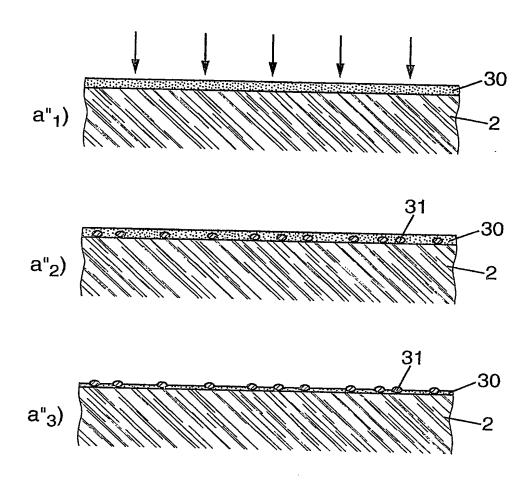
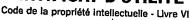


FIG. 7



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ





DEPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1. / .1.

INV

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire Vos références pour ce dossier (facultatif) DB 113 W / 270501 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL BFF030254 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE D'UN MATERIAU CRISTALLIN ET MATERIAU OBTENU PAR CE PROCEDE LE(S) DEMANDEUR(S): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S): 随 Nom Prénoms PRIBAT Didier Adresse 1, rue Léon Bourgeois 92310 SEVRES Code postal et ville Société d'appartenance (facultatif) 2 Nom Prénoms Adresse Code postal et ville Société d'appartenance (facultatif) 3 Nom Prénoms Rue Adresse Code postal et ville Société d'appartenance (facultatif) S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages. DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) Le 27 juin 2003 **OU DU MANDATAIRE** (Nom et qualité du signataire) CABINET PLASSERAUD Eric BURBAUD 94-0304

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2004/001634

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.